

PCT/JP 03/16701

25.12.03

Rec'd PCT/PTO 24 JUN 2005

PA 1068277

# THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

September 23, 2003

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/436,631

FILING DATE: December 30, 2002

REC'D 22 JAN 2004

WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

By Authority of the  
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS



*T. Wallace*  
T. WALLACE  
Certifying Officer


12/30/02

U.S. PTO

436631.123002

PTO/SB/16 (10-01) (modified)

PTO  
36631**PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET**  
This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

INVENTOR(S)/APPLICANT(S)		
Given Name (first and middle (if any))	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)
Toshio MORITA		Kawasaki JAPAN
Ryuji YAMAMOTO		Kawasaki JAPAN
Masaharu TOKI		Kawasaki JAPAN
<input type="checkbox"/> Additional inventors are being named on the _____ separately numbered sheet(s) attached hereto		
TITLE OF THE INVENTION (500 characters max) VAPOR GROWN CARBON FIBER AND USE THEREOF		
CORRESPONDENCE ADDRESS Direct all correspondence to the address for SUGHRUE MION, PLLC filed under the Customer Number listed below: WASHINGTON OFFICE  23373 PATENT TRADEMARK OFFICE		
ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)		
<input checked="" type="checkbox"/> Specification Japanese Language Number of Pages 24	<input type="checkbox"/> CD(s), Number _____	
<input type="checkbox"/> Drawing(s) Number of Sheets _____	<input type="checkbox"/> Other (specify) _____	
<input type="checkbox"/> Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76		
METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT		
<input type="checkbox"/> Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.		<b>FILING FEE AMOUNT (\$)</b>  \$160.00
<input checked="" type="checkbox"/> A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.		
<input type="checkbox"/> The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.		
The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.		
<input checked="" type="checkbox"/> No.		
<input type="checkbox"/> Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are: _____		

Respectfully submitted,

SIGNATURE

Sheldon I. LandsmanDATE December 30, 2002

TYPED or PRINTED NAME

Sheldon I. LandsmanREGISTRATION NO. 25,430

TELEPHONE NO.

(202) 293-7060DOCKET NO. P73670**USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT**

【書類名】 明細書

【発明の名称】 気相法炭素繊維及びその用途

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エレクトロニクス材料に使用され、集積回路、電子部品、光学部品や各種制御部品などの広範な工業製品に、配線材料や各機器との接続材料として、あるいは、各種機器の帯電防止材料、電磁波シールドとして、また、静電塗装等に適用される導電性組成物およびそれを含む導電性塗料、導電性接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

導電性塗料、導電性接着剤には、例えば、導電性ペーストがあるが、用途により、狭義には導電性ペーストと抵抗ペーストに分けることができる。本発明では、抵抗ペーストも導電性ペーストに含めた広義の導電性ペーストに関するものである。

導電性ペーストは、主に導電材料、助剤、バインダーまたはマトリックス材料としての樹脂、溶剤から構成され、樹脂を溶剤に溶かしたワニスに、導電材料や助剤の微粒子を分散させることにより作製している。この導電材料や助剤の分散には、3本ロール、ボールミル、ペイントシェーカーや遊星ミル等の分散混合機、解砕機や粉碎機が用いられる。導電性ペーストは、塗布後の熱処理温度により、乾燥・硬化型ペーストと焼付け型ペーストに分類することができる。

【0003】

乾燥・硬化型ペーストは、常温から250℃程度の温度範囲で熱処理され、導電材料、助剤と樹脂成分の複合体が形成される。この型のペーストは、使用する樹脂を選択することにより、耐溶剤性、耐熱性、接着性、柔軟性等の特徴を持たせることができる。これに使用する代表的な樹脂として、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂やポリプロピレン樹脂等が挙げられる。焼付け型ペーストは、熱処理温度が400℃から1300℃

程度であり、有機成分は熱処理により焼失し塗布した後は無機成分となる。この型のペーストに使用される樹脂は、塗布時や熱処理時の挙動を考慮して選択され、ニトロセルロース、エチルセルロース等のセルロース系樹脂やアクリル樹脂、ブチラール樹脂等が使用されている。

#### 【0004】

助剤としては、塗布時の流動性や塗布後の塗膜強度や摺動性を向上させるため、分散剤、増粘剤が用いられ、これらの例として、酸化珪素やアルミナ等が用いられる。

溶剤は、樹脂の溶解性、導電剤の分散に必要な流動性の確保や、塗布後の熱処理による揮発性、揮発後の塗膜性状を考慮して選択する必要がある。その例として、メチルエチルケトン、N-メチルピロリドン等、テルピネオール等のテルペン化合物やグリコールエーテル、グリコールエステル等を用いる。

#### 【0005】

これら導電性ペーストの塗布方法には、スクリーン印刷法、ディスペンサー法、ディッピング法、転写法、アプリケーター法、ハケ塗り法やスプレー法があり、基板や電子素子に塗布する主な方法は、スクリーン印刷法、ディッピング法、転写法である。塗布方法により、導電性ペーストの粘度等を調製する必要がある。

#### 【0006】

導電材料は、金、白金、パラジウム、銀、銀白金合金、銀パラジウム合金等の貴金属の微粒子や、銅、ニッケル、アルミ、タングステン等の卑金属の微粒子が用いられる。あるいは、炭素、黒鉛、カーボンブラック、酸化ルテニウム、酸化錫、酸化タンタル等の導電性非金属微粒子が用いられる。

#### 【0007】

しかし、導電材料として金属を含有しているときは、時間の経過と共に金属が酸化、腐食等により導電性が低下したり、電気回路基板の変形により基板から導電塗膜が剥離し、また、金属として銀を使用した場合は高価であるという問題がある。一方、カーボン系導電性材料は、酸化、腐食等に対して安定で、経済的であるが導電性が不十分である等の問題点があった。

#### 【0008】

最近、気相法炭素繊維とカーボンブラックと熱可塑性樹脂及び／または熱硬化性樹脂を含む導電性塗料（例えば、特許文献 1 参照。）やホウ素含有微細炭素繊維と熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を含む導電性塗料（例えば、特許文献 2 参照。）、易黒鉛化炭素繊維を含む塗料、接着剤（例えば、特許文献 3 参照。）が提案されている。

【0009】

【特許文献 1】特開平 6-122785 号公報

【0010】

【特許文献 2】特開 2001-200211 号公報

【0011】

【特許文献 3】特開昭 61-218669 号公報

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

導電性塗料あるいは導電性接着剤の導電材料には、銀、金や白金を始め貴金属や銅、ニッケル等の卑金属、炭素の微粒子が用いられるが、これら特許文献 1～3 などの提案では、樹脂成分に対して、導電組成物に炭素繊維を混合して用いることにより導電性機能および耐久性等の特性を向上させた導電性塗料、導電性接着剤を提供しようとするものである。

しかしこれら提案の方法においては、十分な導電性を得ようとする、多量の炭素繊維を添加する必要がある、その結果樹脂成分との混合物の流動性が低下する。また、導電性成分として黒鉛化繊維のみを用いた場合は抵抗性に異方性が生じてしまうことが課題となっている。

【0013】

本発明では、導電性塗料あるいは導電性接着剤において、その導電性、マイグレーションの防止、耐酸化性、経年安定性や摺動特性を向上させた導電性組成物を含む導電性塗料あるいは導電性接着剤、さらにはこれらを用いた抵抗性異方性の少ない塗膜（導電体）を提供することを目的とする。

また本発明の導電性塗料あるいは導電性接着剤は、導電性ばかりでなく、熱伝導性にも優れる放熱性材料を提供することを目的とする。

## 【0014】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明者らは、導電材料に気相法炭素繊維、黒鉛質粒子及び／または非晶質炭素粒子を含む導電性組成物用炭素質材料、これらを含む導電性組成物、それらを含む導電性塗料および導電性接着剤を見出した。

また、繊維中にホウ素を0.01～5質量%含有する気相法炭素繊維と、黒鉛質粒子および／または非晶質炭素粒子との混合物で、該炭素繊維を20質量%以上含む導電性組成物用炭素質材料、これらを含む導電組成物、それらを含む導電性塗料、導電性接着剤を見出した。

さらに、本発明の導電性塗料および導電性接着剤は、導電性ばかりでなく熱伝導性にも優れる放熱性材料を提供することを発明した。

導電性塗料は、液状、ペースト状、または粉末状の製品を含み、流動状態で物体の表面に広げると薄い膜となり、時間の経過につれてその面に固着した固体の皮膜（塗膜）となり、連続してその面を覆う。流動状態には、液状、融解状、空気懸濁体などの状態を含む。

## 【0015】

すなわち本発明は、

[1] 内部に中空構造を持つ多層構造であり、外径2～500nm、アスペクト比10～15000の気相法炭素繊維と、黒鉛質粒子及び／または非晶質炭素粒子との混合物を含み、気相法炭素繊維10～90質量%、黒鉛質粒子7～65質量%、非晶質炭素粒子7～35質量%の範囲である導電性組成物用炭素質材料。

[2] 内部に中空構造を持つ多層構造であり、外径2～500nm、アスペクト比10～15000であって、繊維中にホウ素を0.01～5質量%含有する気相法炭素繊維と、黒鉛質粒子および／または非晶質炭素粒子との混合物で、該炭素繊維を20質量%以上含む請求項1に記載の導電性組成物用炭素質材料。

## 【0016】

[3] 気相法炭素繊維が、分岐状気相法炭素繊維を含むものである上記[1]または[2]に記載の導電性組成物用炭素質材料。

[4] 気相法炭素繊維が、こぶ状気相法炭素繊維を含むものである上記[1]

～ [3] のいずれかに記載の導電性組成物用炭素質材料。

【0017】

[5] 黒鉛質粒子または非晶質炭素粒子が、平均粒径  $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$  の粒子であることを特徴とする上記 [1] ～ [4] のいずれかに記載の導電性組成物用炭素質材料。

[6] 黒鉛質粒子または非晶質炭素粒子が、 $2000^\circ\text{C}$  以上で熱処理されていることを特徴とする上記 [1] ～ [5] のいずれかに記載の導電性組成物用炭素質材料。

[7] 黒鉛質粒子が、ホウ素を含むことを特徴とする上記 [1] ～ [6] のいずれかに記載の導電性組成物用炭素質材料。

【0018】

[8] 非晶質炭素粒子が、カーボンブラックまたはガラス状炭素である上記 [1] 又は [2] に記載の導電性組成物用炭素質材料。

[9] カーボンブラックが、オイルファーネスブラック、ガスブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック及びケッチェンブラックからなる群から選ばれる少なくとも1種である上記 [8] に記載の導電性組成物用炭素質材料。

[10] 上記 [1] ～ [9] のいずれかに記載の導電性組成物用炭素質材料、バインダーまたはマトリックス材料の樹脂成分および必要に応じ溶剤を含むことからなる導電性組成物。

[11] 溶剤を除いた導電性組成物中における、気相法炭素繊維の濃度を  $a$  質量%、黒鉛質粒子の濃度を  $b$  質量%、非晶質炭素粒子の濃度を  $c$  質量%とすると、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  は次式を満たす範囲であることを特徴とする上記 [10] に記載の導電性組成物。

$$5 \leq a + b + c \leq 80, 1 \leq a \leq 60, 1 \leq b \leq 60, 1 \leq c \leq 30$$

【0019】

[12] 上記 [1] ～ [11] のいずれかに記載の導電性組成物用炭素質材料に樹脂成分、必要に応じて溶剤を添加し、混練することを特徴とする導電性組成物の製造方法。

〔13〕 導電性材料として上記〔1〕～〔11〕いずれかに記載の導電性組成物を配合したことを特徴とする導電性塗料。

〔14〕 導電性塗料を、導電性ペーストとして用いることを特徴とする上記〔13〕に記載の導電性塗料。

#### 【0020】

〔15〕 上記〔10〕又は〔11〕に記載の導電性組成物を含むことを特徴とする導電性接着剤。

〔16〕 上記〔13〕の導電性塗料を用いて形成されたことを特徴とする導電性塗膜。

〔17〕 上記〔13〕に記載の導電性塗料および／または上記〔15〕に記載の導電性接着剤を用いて形成されたことを特徴とする電子部品。  
を開発することにより上記の課題を解決した。

#### 【0021】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

##### （気相法炭素繊維）

本発明の気相法炭素繊維（Vapor Grown Carbon Fiber）は、1980年代後半に研究されるようになり、炭化水素等のガスを金属触媒の存在下で気相熱分解することによって直径1000nm以下、数nmまでの炭素繊維が得られることが知られている。

#### 【0022】

例えば、ベンゼン等の有機化合物を原料とし、触媒としてのフェロセン等の有機遷移金属化合物をキャリアーガスとともに高温の反応炉に導入し、基盤上に生成させる方法（特開昭60-27700号）、浮遊状態で気相法炭素繊維を生成させる方法（特開昭60-54998号）、あるいは反応炉壁に成長させる方法（特開平7-150419号）等が開示されている。これらの方法により得られた気相法炭素繊維をアルゴン等の不活性雰囲気下600～1500℃で熱処理し、更に2000～3300℃で熱処理を行い黒鉛化を行うことにより得られる（特開平8-60444号）。



## 【0023】

これら製法により、比較的細くて導電性や熱伝導性に優れ、アスペクト比の大きいフィラー材に適した炭素繊維が得られるようになり、2～500nm程度の径で、アスペクト比10～15000程度のものが量産化され、導電性あるいは熱伝導性フィラー材として導電性樹脂用フィラーや鉛蓄電池の添加材等に使用されるようになった。

## 【0024】

これら気相法炭素繊維は、形状や結晶構造に特徴があり、炭素六角網面の結晶が年輪状に巻かれ積層した構造を示し、その内部には極めて細い中空部を有する繊維である。また本発明に用いる気相法炭素繊維としては例えば特開2002-266170号に開示されている分岐状気相法炭素繊維であっても良いし、繊維径の変動があつて、コブ状部分を有する気相法炭素繊維であっても良い。

## 【0025】

(含ホウ素炭素繊維)

上記の様な気相法炭素繊維に対して、更に、炭素繊維自体の導電性を向上させるためには、各種の黒鉛化触媒を用いて、炭素繊維の結晶性（黒鉛化度）を向上させる方法がある。例えば、黒鉛化触媒としてホウ素または／及びホウ素化合物を使用した場合、ホウ素、あるいはホウ素及びホウ素化合物を含有する気相法炭素繊維（含ホウ素炭素繊維）は、通常の気相法炭素繊維に対して導電性を向上させることができる。

## 【0026】

気相法炭素繊維はそのまま使用しても導電性の高い炭素質材料であり、またこれを配合した導電性組成物の機械的強度の向上に効果のある材料であるが、製造したままであるときは、繊維表面に原料炭化水素、その熱分解物などが付着している可能性があり、さらには結晶性が不十分なこともしばしば存在する。この炭素繊維を2000℃、好ましくは2300℃以上に不活性雰囲気下で熱処理するときは、付着熱分解物などが揮散、除去されるとともに結晶性（黒鉛化）がすすみ、導電性の向上を図ることができる。結晶性の向上は炭素繊維としても導電性が向上するので好ましい。この熱処理の際にホウ素を共存させることは炭素繊維

の黒鉛化を促進するので特に好ましい。

【0027】

この繊維中にホウ素を含有する気相法炭素繊維は、上記記載の気相法炭素繊維や分岐状、コブ状気相法炭素繊維を、例えば、国際公開WO／00／58536パンフレットに開示した方法で、ホウ素あるいはホウ酸、ホウ酸塩、酸化ホウ素、炭化ホウ素等のホウ素化合物とともに、アルゴン等の不活性雰囲気下2000～3300℃で熱処理することにより得られる。

【0028】

含ホウ素炭素繊維原料の微細気相法炭素繊維としては、ドーピングしやすい、あまり結晶の発達していない、低温熱処理品、例えば150.0℃以下で熱処理された繊維を用いるか、好ましくは熱処理していない製造したままの（アズグロウ）状態の気相法炭素繊維を用いる。熱処理していない繊維であってもホウ素の触媒を用いた処理（ホウ素化処理）の時に、最終的には黒鉛化温度まで加熱処理されるので、結晶の未発達のものでも十分使用できる。含ホウ素炭素繊維原料として2000℃以上、通常の熱処理として採用される2300℃以上の温度で黒鉛化処理された繊維を用いることもできなくはないが、エネルギーの削減の面から考えれば何ら前もって黒鉛化しておく必要はなく、むしろ熱処理していないものを用いてホウ素の触媒作用を働かせる方が好ましい。

【0029】

含ホウ素炭素繊維原料の微細な繊維としては取扱い易くするため、あらかじめ解砕、粉碎したものをを用いることはできるが、原料ホウ素またはホウ素化合物を直接接触させずに共存させて熱処理した後でも最終的には解砕、粉碎、分級等のフィルター化処理をするので、熱処理の前にフィルター等としての適正な長さになくても良い。気相成長法で一般的に得られる太さ（径）2～1000nm程度、長さ500～400000nm程度の炭素繊維をそのまま用いることができる。これらはブロック状になっていてもよい。またホウ素化原料繊維は熱処理したものでよいが、熱処理温度は1500℃以下とすることが好ましい。

【0030】

熱処理に使用するホウ素またはホウ素化合物は次のような物性のものが適する。

熱処理は2000℃以上の温度で行われるので、少なくとも2000℃に達する前に分解等によっても蒸発しない物質であることが必要である。例えば、元素状ホウ素、 $B_2O_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $B_4O_3$ 、 $B_4O_5$ 等のホウ素酸化物、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸等のホウ素オキソ酸やその塩、 $B_4C$ 、 $B_6C$ 等のホウ素炭化物、BNその他のホウ素化合物を使用する。好ましくは $B_4C$ 、 $B_6C$ 等のホウ素炭化物、元素状ホウ素がよい。

#### 【0031】

炭素繊維にホウ素を導入する方法としては、ホウ素またはホウ素化合物を炭素繊維に直接添加あるいは混合による方法、ホウ素またはホウ素化合物と炭素繊維を非接触で行う方法がある。

炭素繊維にホウ素をドーピングできる量は、一般的には0.01質量%～5質量%である。従ってホウ素またはホウ素化合物を炭素繊維に直接接触させることなく共存させるときのホウ素またはホウ素化合物の使用量は、反応率を考慮して炭素量に対してホウ素原子換算で5質量%以上存在させることがよい。ホウ素の使用量が少ないと十分な効果が得られない。

#### 【0032】

ホウ素又はホウ素化合物を炭素繊維に直接添加あるいは混合による方法では、熱処理の段階で過剰のホウ素またはホウ素化合物が繊維上で熔融焼結し易いため、固まったり、繊維表面を被覆したりして、電気抵抗を上昇させるなど、要求されるフィラー特性が失われる。特に製造時に使用するシードとなる遷移金属またはその化合物由来の金属成分がホウ素と反応して容易に繊維の結晶内又は表面で液化したホウ化物（ホウ化金属）になる場合は、炭素繊維にホウ素またはホウ素化合物を接触させないで行うことが好ましい。

#### 【0033】

これら原料となる微細な炭素繊維は3次元の立体構造を持ち、フロック状を形成し易いだけでなく、嵩密度が極めて小さく空隙率が非常に大きい。しかも添加するホウ素量は少量なので、単に両者を混合しただけでは両者を均一に接触させることは難しく、炭素繊維全体に均一な触媒作用をもたらすことは困難である。

#### 【0034】

従ってホウ素の導入反応を繊維とホウ素またはホウ素化合物と接触させて効率よく行うには、繊維とホウ素またはホウ素化合物をよく混合し、できるだけ均一に接触させる。そのためには、ホウ素またはホウ素化合物の粒子はできるだけ粒径の小さいものを使用するのが好ましい。また、繊維とホウ素またはホウ素化合物を非接触で行う方法では、炭素繊維のサイズの制限はなく、繊維のサイズが大きくても部分的に高濃度領域が発生することがなく、固結化も発生しにくい。

#### 【0035】

一般に、気相法による微細な炭素繊維は、嵩密度が小さく、製造されたままの集合体では約 $0.01\text{ g/cm}^3$ 以下、またこれを熱処理し解砕粉碎分級した通常品でも $0.02\sim 0.08\text{ g/cm}^3$ 程度である。従って本微細な炭素繊維は多くの空隙率を持つので、これを熱処理するには非常に容量の大きな熱処理炉が必要で設備コストが高くなるだけでなく、生産性も悪い。従って、通常の炭素材料の場合と異なり、効率的な方法でホウ素を導入する方法が重要である。

#### 【0036】

また、ホウ素の導入反応を効率よく反応させるには炭素繊維の周囲のホウ素濃度を十分に保持する必要がある。そのためには、両者を直接接触させたいが、気相法炭素繊維生成触媒金属（例えば、鉄、コバルト等）とホウ素が反応したホウ化物が過剰に残り、用途として不都合が生じる場合には、直接接触させることなく、また熱処理の過程で、濃度のかたよりがおきないようにしなければならない。

#### 【0037】

そのため、熱処理前に繊維とホウ素またはホウ素化合物が固体同士で直接接触しないように、例えば別々の容器（ルツボ等）に入れたり、ホウ素またはホウ素化合物を炭素繊維布で包むなどして、共存させ熱処理することもできるが、好ましくは高密度化し、且つその状態をできるだけ維持（固定化）して熱処理する。その好ましい方法として、熱処理前に、炭素繊維を充填した容器の中に、ホウ素またはホウ素化合物を入れた容器を入れた後、圧力を加えて圧縮し、高密度化して固定化する。

#### 【0038】

使用する原料繊維は先に述べたように製造されたままのものでも、その繊維の

1500℃以下の温度での処理品でもよい。ただ、経済的にも、性能的にも製造されたままのものをを用いる方法が好ましい。

繊維とホウ素またはホウ素化合物を高密度化し、固定化する方法としては、成形法、造粒法、あるいは、混合物をルツボにいれて一定の形状に圧縮して、詰め込む方法等何れの方法でも良い。また成形法の場合、成形体の形状は円柱状、板状や直方体等何れの形状でもよい。

#### 【0039】

圧縮して成形体とした後、圧力を開放すると多少容積が膨らみ、嵩密度が下がることもあるが、その場合は圧縮時の嵩密度を圧力開放後の固定化の嵩密度が0.03 g/cm<sup>3</sup>以上になるようにする。また繊維を容器に入れる場合も、処理効率を上げるために、加圧板等を用いて嵩密度が0.03 g/cm<sup>3</sup>以上になるように圧縮したり、また圧縮したまま熱処理することもできる。

#### 【0040】

ホウ素を炭素の結晶内に導入するために必要な処理温度は2000℃以上、好ましくは2300℃以上である。処理温度が2000℃に満たないとホウ素と炭素との反応性が悪く、ホウ素の導入が難しい。また、ホウ素の導入を一層促進し、かつ炭素の結晶性を向上させ、特に径が約100 nm程度の繊維で、炭素網面層の面間隔 $d_{002}$ を0.3385 nm以下にする必要がある場合には2300℃以上に保つことが好ましい。熱処理温度の上限は特に制限はないが、装置等の制限から3200℃程度になる。

#### 【0041】

使用する熱処理炉は2000℃以上、好ましくは2300℃以上の目的とする温度が保持できる炉であればよく、通常の、アチソン炉、抵抗炉、高周波炉他の何れの装置でもよい。また、場合によっては、粉体または成形体に直接通電して加熱する方法も使用できる。

#### 【0042】

熱処理の雰囲気は非酸化性の雰囲気、好ましくはアルゴン、ヘリウム、ネオン等の1種もしくは2種以上の希ガス雰囲気でよい。熱処理の時間は、生産性の面からは出来るだけ、短い方が好ましい。特に長時間加熱していると、焼結し固ま

ってくるので、製品収率も悪化する。従って、成形体等の中心部の温度が目標温度に達した後、1時間以下の保持時間で十分である。

#### 【0043】

##### (非晶質炭素粒子)

非晶質炭素とは、炭素原子が不規則な空間配置をした炭素ということで、X線回折、電子回折でブロードな反射を示す。ガラス状炭素、カーボンブラック等や、熱処理温度が低くて三次元規則構造を持たず、黒鉛構造に至らない結晶性の低い炭素が挙げられる。

#### 【0044】

このうち、カーボンブラックは、ほぼ95%以上の非晶質炭素からなるナノメートルサイズの微粒子で比表面積、ストラクチャー、アグリゲート（凝集体）分布などの品質が作り込まれている炭素材料であり、好適に使用できる。

#### 【0045】

カーボンブラックには、製造方法、原料により種々のものが知られているが、本発明に好適に使用できるカーボンブラックとしては、オイルファーネスブラック、ガスブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、ケッチェンブラック等を挙げることができる。これらの中で好ましくは、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、ケッチェンブラックである。

#### 【0046】

本発明の非晶質炭素粒子は、例えば、カーボンブラックでは、ストラクチャーが発達しており、一次粒子径が小さく、かつ二次粒子径が大きく、表面積が大きくて多孔質であることが望ましい。また、給油量が90ml（DBP）/100g以上であることが好ましい。かくすることによりストラクチャー構造を取りやすく、より高い導電性を発揮するからである。

非晶質炭素粒子の粒径（ストラクチャー基準）は、通常30～500nm、好ましくは30～100nmであり、比表面積としてBET値が20～50m<sup>2</sup>/gが好ましい。

#### 【0047】

本発明に係る導電性組成物用炭素質材料中における非晶質炭素粒子の含有量としては、通常7～35質量%、好ましくは10～30質量%である。

また導電性組成物としては、1～60質量%、好ましくは2～30質量%、より好ましくは5～20質量%である。非晶質炭素粒子の含有量が1質量%未満だと、導電性組成物は十分な導電性、少ない抵抗異方性を発揮することができなくなることがあり、また、非晶質炭素粒子の含有量が60質量%以上だと、相対的に気相成長炭素繊維や黒鉛粒子の含有量が少なくなったり、あるいは樹脂成分の含有量が少なくなったりすることにより、導電性が十分に発揮されなかったりする不都合を生じることがある。

#### 【0048】

本非晶質炭素（例えばカーボンブラック）もそのまま使用しても良いが、気相炭素繊維と同様に、2000℃以上、好ましくは2300℃以上のおいての熱処理あるいはホウ素又はホウ素化合物を用いて2000℃以上、好ましくは2300℃以上の温度においてのホウ素共存下における熱処理したものを使用することができるが、黒鉛質粒子を超えない結晶化度を有する。このような処理をした非晶質炭素は、熱処理しない非晶質炭素に比して導電性が向上し、また塗膜強度の向上した製品が得られるなど好ましい効果が期待できる。

#### 【0049】

##### （黒鉛粒子）

本発明の黒鉛質粒子は黒鉛化がそれほど進行していなくても良く、具体的にはX線格子面間隔C0値（すなわち炭素網面層の面間隔 $d_{002}$ の2倍値）が0.685nm以下（すなわち $d_{002}$ が0.3425nm以下）程度まで黒鉛化が進行していれば充分である。完全な黒鉛としての理論値はC0が0.6708nm（ $d_{002}$ が0.3354nm）と知られていて、この値を超えて小さくなることはないと考えられる。

#### 【0050】

黒鉛質粒子としては、天然黒鉛、人造黒鉛が使用できるが、炭素質原料を熱処理することで黒鉛質粒子として使用することができる。

黒鉛質粒子の原料としては、炭素質粉体である天然黒鉛、人造黒鉛、コークス、

メソフェーズカーボン、ピッチ、木炭、樹脂炭等を使用することができるが天然黒鉛、人造黒鉛、加熱することで黒鉛化が進み易いコークス、メソフェーズカーボン、ピッチが好適である。また形状は球形に近い方が樹脂との混練がし易く、また流動性が向上するためメソフェーズカーボンを用いると樹脂成形性が優れたものが得られる。

#### 【0051】

黒鉛質粒子と非晶質炭素粒子は、最終的に必要とされる粒度に予め粉碎等で調整しておいても、熱処理後粉碎等で調整してもよいが予め必要とされる粒度に粉碎等で調整してあることが望ましい。

黒鉛質粒子と非晶質炭素粒子の粉碎には、高速回転粉碎機（ハンマーミル、ピンミル、ケージミル）や各種ボールミル（転動ミル、振動ミル、遊星ミル）、攪拌ミル（ビーズミル、アトライター、流通管型ミル、アニュラーミル）等が使用できる。また、微粉碎機のスクリーンミル、ターボミル、スーパーミクロンミル、ジェットミルでも条件を選定することによって使用可能である。

#### 【0052】

粒径は好ましくは平均粒径0.1～100 $\mu\text{m}$ の範囲、さらに好ましくは0.1～80 $\mu\text{m}$ の範囲が特性的にも生産性を考慮した上でもよい。粒径については平均粒径が0.1～80 $\mu\text{m}$ の範囲にあれば好ましいが、より好ましくは粒径が0.5 $\mu\text{m}$ 以下及び／または80 $\mu\text{m}$ を超える粒子を実質的に除去し、これらの粒子が各々5質量%以下、好ましくは1質量%以下になるようにする。

#### 【0053】

熱処理工程は平均粒径0.1～100 $\mu\text{m}$ の炭素質粉体（原料粉）〔黒鉛と非晶質〕に対し、平均粒径0.1～100 $\mu\text{m}$ のホウ素、ニッケル、コバルト、マンガン、ケイ素、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、バナジウム、クロム、鉄、銅、モリブデン、タングステン、ジルコニウムまたはその化合物から選ばれた少なくとも1種を原料粉に対して0.01～10質量%、好ましくは0.1～10質量%添加して混合した後に蓋付きの黒鉛製容器（ルツボ等）に入れる。上記化合物は0.01質量%より少量だと効果が充分でなく、10質量%より多いと効果は殆ど変わらないが、該化合物粉体や炭素質粉体が凝集する



等の悪影響が出始めるため好ましくない。

#### 【0054】

熱処理後黒鉛質粒子に含まれる所望の元素を100質量ppm以上にするには、化合物粉体として1種類以上（例えば、所望の元素としてホウ素元素の場合は、ホウ素、炭化ホウ素、酸化ホウ素等）混合して添加した方がさらに効果的であるが、これは熱処理時の炉内温度には多少のばらつきが生じるために、融点、沸点の異なる物質を混合しておけばこのばらつきの問題を小さくできるためである。

#### 【0055】

熱処理の方法は黒鉛容器を容器ごとアルゴン、窒素、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気中で熱処理する。熱処理するための炉は黒鉛化炉として一般的であるアチソン炉や高周波誘導加熱炉等を用いることができる。加熱温度は2000℃以上且つ添加物質や生成したホウ化物が揮散消失しない様な温度に押さえることが望ましい。概ね2000～2500℃の範囲で加熱温度を設定するのが望ましい。なお、この熱処理時に黒鉛化していない原料は黒鉛化が併せて進行する。本発明の添加物質は黒鉛化触媒としても作用するため有効である。2500℃以上、例えば2500～3200℃に加熱すると黒鉛微粉の黒鉛化が進行する点では有利だが、熱処理装置の材質から見てこの程度の温度が上限となる。

#### 【0056】

導電性組成物用炭素質材料中の黒鉛質粒子の含有量は、7～65質量%、好ましくは15～30質量%、より好ましくは15～25質量%である。

なお導電性塗料としての体積固有抵抗が0.1Ωcm以下のものを必要とするときには、導電性組成物用炭素質材料として、単なる気相法炭素繊維よりは、ホウ素含有気相法炭素繊維が好ましく、該繊維を60質量%以上、好ましくは75質量%以上、より好ましくは80質量%以上、非晶質炭素粒子及び／又は黒鉛質粒子の合計が40質量%以下、好ましくは25質量%以下、より好ましくは20～10質量%のものであることが必要である。

#### 【0057】

気相法炭素繊維は、中空繊維であるため熱伝導性が優れ、熱伝導性を必要とするペーストなどの用途に好適である。また気相法炭素繊維は塗膜の強度、導電性

を向上させるが、これを熱処理あるいはホウ素含有気相法炭素繊維とすることにより、結晶性及び導電性の向上に伴い、耐酸化性を改良し、経年変化を抑制する性能を付与することができる。

また黒鉛質粒子及び非晶質炭素粒子は、単独で用いた場合においても濡れ性の向上、気相法炭素繊維による導電性の異方性を解消し、動摩擦抵抗が小さく摺動性に優れた塗膜を形成できる。なおこれらの黒鉛質粒子及び非晶質炭素粒子の炭素質物質も加熱処理あるいはホウ素化处理により気相法炭素繊維と同様な効果を期待できる。黒鉛質粒子及び非晶質炭素粒子はそれぞれ単独でも上記の効果があるが、これを併用することにより、非晶質炭素粒子の不規則な鎖状に枝分かれした構造（ストラクチャー）と気相法炭素繊維との接触により電気的なネットワークを形成することで導電性を発現させているのみならず、非晶質炭素粒子より導電性に優れた黒鉛質粒子を繊維状物質間の空隙に分散させることで電気的なネットワークの広がりを増すとともに、繊維状物質間の接触点の解離による導電性の低下を防ぎ、導電性の安定性等が期待できる。

#### 【0058】

##### （樹脂成分）

本発明に係る導電性組成物は、樹脂成分をバインダーとして、あるいはマトリックスとして有する。樹脂成分としては熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。

#### 【0059】

例えば熱可塑性樹脂であればポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリメチルペンテン、ポリブテン、ポリブタジエン、ポリスチレン（PS）、スチレンブタジエン樹脂（SB）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリ酢酸ビニル（PVAc）、ポリエチルメタクリレート（PMMA、アクリル樹脂）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、エチレンポリテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）、AS樹脂（SAN）、ABS樹脂（ABS）、アイオノマー（IO）、AAS樹脂（AAS）、ACS樹脂（ACS）、ポリアセタール（POM、ポリオキシメチレン）、ポリアミド（PA、ナイロン）、ポリカーボネート（PC）、

ポリフェニレンエーテル (PPE)、ポリエチレンテレフタレート (PETP)、ポリブチレンテレフタレート (PBTP)、ポリアリレート (PAR、Uポリマー)、ポリフルホン (PSF)、ポリエーテルスルホン (PESF)、ポリイミド (PI)、ポリアミドイミド (PAI)、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリオキシベンゾイル (POB)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリエーテルイミド (PEI)、酢酸セルロース (CAB)、酢酪酸セルロース (CAB) 等がある。これらの中でも好ましくは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチルメタクリレート、ポリテトラフロロエチレン、エチレンポリテトラフロロエチレン共重合体が好ましい。これらの熱可塑性樹脂はその一種を単独に用いても、二種以上を併用してもよい。

#### 【0060】

熱硬化性樹脂にはフェノール樹脂 (PF)、アミノ樹脂、ユリア樹脂 (UF)、メラミン樹脂 (MF)、ベンゾグアナミン樹脂、不飽和ポリエステル (UP)、エポキシ樹脂 (EP)、ジアリルフタレート樹脂 (アリル樹脂) (PDAP)、シリコーン (SI)、ポリウレタン (PUR)、ビニルエステル樹脂等がある。これらの中でも、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂が好ましい。なお、場合によっては、熱可塑性樹脂の一種またはその二種以上と熱硬化性樹脂の一種またはその二種以上を併用しても良い。

#### 【0061】

熱可塑性エラストマーにはスチレン-ブタジエン系 (SBC)、ポリオレフィン系 (TPO)、ウレタン系 (TPU)、ポリエステル系 (TPEE)、ポリアミド系 (TPAE)、1, 2-ポリブタジエン (PB)、ポリ塩化ビニル系 (TPVC)、アイオノマー (IO) 等がある。これらの中でも、ポリオレフィン系、ポリアミド系、ポリエステル系、アイオノマーが好ましい。なお、場合によっては、熱可塑性エラストマーの一種またはその二種以上と熱可塑性樹脂若しくは熱硬化性樹脂の一種またはその二種以上を併用しても良い。

#### 【0062】

(組成物)

本発明の導電性組成物における熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、熱可塑性エラス

トマーの占める割合は、通常、20～95質量%、好ましくは40～65質量%である。樹脂成分の含有割合が20質量%未満だと、導電性組成物を用いて導電路を形成してもその導電路は剥離し易くなることがあり、また、95質量%以上だと十分な導電性を有しない導電性組成物になったりすることがある。

#### 【0063】

本発明に係る導電性組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で公知の種々の添加剤を含有させることができる。添加剤としては、可塑剤、安定剤、充填材、補強剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、滑剤等を挙げることができる。どのような添加剤を使用するかは、本発明に係る導電性組成物をどのような用途に供するかにより適宜に決定することができる。

#### 【0064】

本発明の導電性組成物は、気相法炭素繊維、非晶質炭素粒子、黒鉛質粒子と樹脂成分とを混合することにより得ることができる。混合に際しては公知の混合機を使用することができる。また、各成分の配合順序には特に制限がない。なお、この導電性組成物を使用して導電性塗料、導電性接着剤を調製する方法については公知の方法が使用できる。

#### 【0065】

本発明に係る導電性組成物は、良好な導電性を有する。そこで、この導電性組成物を使用して導電性塗料及び導電性インクを形成することができる。また、この導電性組成物は樹脂成分をマトリックスとしているので成形性を有する。したがって、この導電性組成物は、これを適宜に成形することにより、ファクシミリ電極板などの低抵抗バンド、非帯電コンベヤーベルト、医学用ゴム製品、導電タイヤ、IC収納ケース、謄写用・紡績用ロール、弾性電極、加熱用エレメント、過電流・過熱防止用素子、電磁波シールド材料、各種キーボードスイッチ、コネクタ素子、スイッチ素子等の用途に展開することができる。

#### 【0066】

本発明に用いる溶剤は、一般的に導電性塗料、導電性接着剤に用いられている溶剤を用いることができる。例えば、溶剤は、メチルエチルケトン、N-メチルピロリドン等、テルピネオール等のテルペン化合物やグリコールエーテル、グリ

コールエステル等を用いることができる。

【0067】

これらの中から、使用する樹脂成分に応じて溶解性の良好なものを選択して使用するのが良い。これらはその一種を単独で使用することもできるし、またそれらの二種以上を併用することもできる。前記溶剤の使用量は、特に制限がなく、塗料及び接着剤を製造する際の通常の使用量で足りる。

【0068】

また、塗布時の流動性や塗布後の塗膜強度や摺動性を向上させるため、分散剤、増粘剤などの助剤も一般的に導電性塗料に用いられている物を使用することができる。ワニスへの導電剤等の分散は、一般的に導電性塗料に用いられている方法により作製できる。

【0069】

本発明に用いる、導電材料、助剤や樹脂の添加量は、用いる樹脂の特性にも依存するが、導電性塗料、導電性接着剤の導電性、粘度、流動性等の要求される性能によって決定される。

【0070】

ここで、導電性組成物における、気相法炭素繊維、黒鉛質粒子、非晶質炭素粒子の溶剤を除いた導電性組成物中の気相法炭素繊維濃度を a 質量%、黒鉛質粒子濃度を b 質量%、非晶質炭素粒子濃度を c 質量%とすると、a、b、c は次式を満たす範囲が好ましい。

$$5 \leq a + b + c \leq 80, 1 \leq a \leq 60, 1 \leq b \leq 60, 1 \leq c \leq 30$$

更に、導電性組成物の体積固有抵抗を向上させるためには、気相法炭素繊維にホウ素含有気相法炭素繊維を含ませることができ、ホウ素含有気相法炭素繊維は高導電性炭素繊維であり、導電パスを効率良く形成させるため、その含有量を溶剤を除いた導電性組成物中に好ましくは 10～60 質量%、より好ましくは 20～60 質量%がよい。

【0071】

また、気相法炭素繊維と黒鉛質粒子の混合物、または気相法炭素繊維と非晶質炭素粒子の混合物を用いる場合は、気相法炭素繊維は内部に中空構造を持つ多層

構造であり、外径2～500 nm、アスペクト比10～15000であって、繊維中にホウ素を0.01～5質量%含有する気相法炭素繊維が好ましく、導電性組成物中に該炭素繊維を20質量%以上含むことが好ましく、より好ましくは25～60質量%、さらに好ましくは30～50質量%がよい。20質量%未満の含有量だと、気相法炭素繊維による導電性のパスが形成されず所望の導電性が得られず不都合である。

#### 【0072】

##### (用途)

導電性塗料、導電性接着剤を使用する対象物としては、その塗膜に導電性を必要とするものであるならば特に制限がない。特に、この導電性塗料を使用し印刷配線板のような電気回路板を好適に製造することができる。

ここで、この電気回路基板の用途としては、家電用、産業用、車両用、通信情報用、航空船舶用、宇宙・兵器用、時計・写真用、玩具用などの各種の用途を挙げることができる。

#### 【0073】

これらの各種の用途に応じて、導電性塗料または導電性インクを用いた配線用電気回路は、基板の片面に形成されていても、又基板の両面に形成されていても良い。この電気回路基板は、導電性塗料を印刷法によりあるいは塗装により基板上に塗布し、必要に応じて熱や電子線で硬化し、あるいは溶剤を除去するために乾燥するなどして製造される。導電性塗料の塗膜厚は、通常5～100  $\mu\text{m}$ である。

#### 【0074】

##### 【実施例】

以下に本発明について代表的な例を示し、さらに具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何等制限されるものではない。

#### 【0075】

##### (気相法炭素繊維の作製)

特許2778434号に開示された方法により、平均繊維径150 nm、平均

繊維長  $20\text{ }\mu\text{m}$  の気相法炭素繊維を得た。この繊維をアルゴン雰囲気下、 $1000^{\circ}\text{C}$  で熱処理を行い更に  $2800^{\circ}\text{C}$  で黒鉛化を行った。(VGCF (150) と記す)

また、同様な方法により、平均繊維径  $80\text{ nm}$ 、平均繊維長  $20\text{ }\mu\text{m}$  の気相法炭素繊維を得た。この繊維をアルゴン雰囲気下、 $1000^{\circ}\text{C}$  で熱処理を行い更に  $2800^{\circ}\text{C}$  で黒鉛化を行った。(VGCF (80) と記す)

【0076】

(VGCF-Bの作製)

平均繊維径  $150\text{ nm}$ 、平均繊維長  $20\text{ }\mu\text{m}$  の気相法炭素繊維をアルゴン雰囲気下、 $1000^{\circ}\text{C}$  で熱処理を行い、この繊維に炭化ホウ素を2質量%添加し、 $2800^{\circ}\text{C}$  で黒鉛化を行った。(VGCF-B (150) と記す)

また、平均繊維径  $80\text{ nm}$ 、平均繊維長  $20\text{ }\mu\text{m}$  の気相法炭素繊維をアルゴン雰囲気下、 $1000^{\circ}\text{C}$  で熱処理を行い、この繊維に炭化ホウ素を2質量%添加し、 $2800^{\circ}\text{C}$  で黒鉛化を行った。(VGCF-B (80) と記す)

【0077】

(CB-Hの作製)

カーボンブラック (アクゾ社製: ケッチェンブラック EC) をアルゴン雰囲気下、 $2800^{\circ}\text{C}$  で熱処理を行った。(CB-H (K) と記す)

【0078】

(CB-Bの作製)

カーボンブラック (アクゾ社製: ケッチェンブラック EC) に炭化ホウ素を2質量%添加し、アルゴン雰囲気下、 $2800^{\circ}\text{C}$  で熱処理を行った。(CB-B (K) と記す)

【0079】

(黒鉛質粒子-Bの作製)

UFG10 (昭和電工製人造黒鉛微粉、平均粒径  $5\text{ }\mu\text{m}$ ) に平均粒径  $10\text{ }\mu\text{m}$  に調整した炭化ホウ素を2質量%添加して混合した。この混合サンプルを黒鉛製の蓋付き容器に入れて、アルゴン雰囲気下、 $2800^{\circ}\text{C}$  で熱処理を行った。(UFG10-B と記す)

## 【0080】

## (実施例1)

樹脂にキシレン変性フェノキシ樹脂、溶剤にグリコールエーテルを用い、導電剤に、黒鉛質粒子（昭和電工製人造黒鉛微粉、平均粒径 $5\mu\text{m}$ 、製品名：UFG10）、非晶質炭素粒子（アクゾ社製ケッチェンブラックEC）（CB（K）と記す）、気相法炭素繊維（平均繊維径 $150\text{nm}$ 、平均繊維長 $20\mu\text{m}$ ）（VGC F（150と記す）を表1に示す添加量を用いて、3本ロールにて混練りを行い導電性ペーストを得た。

このペーストを用いて、エポキシ基板に幅 $4\text{mm}$ ×長さ $10\text{mm}$ のパターンを $n=5$ でスクリーン印刷法にて印刷し、 $200^\circ\text{C}$ で乾燥硬化を行った。乾燥硬化後のパターンの膜厚は膜厚 $10\mu\text{m}$ であった。また、このパターンの体積固有抵抗を測定した。その平均値を表1に示す。

## 【0081】

## (実施例2～12、比較例1～5)

表1及び表2に示した気相法炭素繊維、黒鉛質粒子及び／又は非晶質炭素粒子を用いて、実施例1と同様に導電性ペーストを作製し、それを用いて評価パターンの印刷、乾燥硬化を行い、体積固有抵抗を測定した。



【0082】

【表1】

添加量（質量％）（乾燥硬化後基準）

		実1	実2	実3	実4	実5	実6	実7	実8	実9
炭 素 織 維	VGCF(150)	10			10	10				
	VGCF-B (150)		10				10	20	30	45
	VGCF-B (80)			10						
カーボ ンブラ ック	CB(K)	10	10	10				5	5	
	CB-H(K)				10					
	CB-B(K)					10	10			10
黒鉛	UFG10	20	20	20	20	20				
	UFG10-B						20			
評価	体積固有抵抗 $\Omega\text{cm}$	0.6	0.4	0.3	0.5	0.4	0.3	0.4	0.1	0.015